

Original document

SLUSH-MOLDING MATERIAL

Publication number: JP2003246910

Publication date: 2003-09-05

Inventor: SUZUKI KATSUMI; SASAGAWA MASAHIRO

Applicant: ASAHI CHEMICAL CORP

Classification:

- international: **C08J3/12; B29C41/18; C08K5/14; C08L53/02; C08J3/12; B29C41/18; C08K5/00; C08L53/00; (IPC1-7): C08L53/02; B29C41/18; C08J3/12; C08K5/14; C08L53/02; C08L101/00**

- european:

Application number: JP20020049360 20020226

Priority number(s): JP20020049360 20020226

View INPADOC patent family

[Report a data error here](#)

Abstract of JP2003246910

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a thermoplastic composition and the powder, and provide a skin material excellent in mechanical characteristics, heat resistance and a variety of design.

SOLUTION: A slush-molding material is composed of a hydrogenated copolymer composition consisting of 50-97 pts.wt. hydrogenated copolymer (1) and 3-50 pts.wt. thermoplastic resin (2). The hydrogenated copolymer (1) comprises a conjugate diene and a vinyl aromatic compound composition containing (a) >50 wt.% to <=90 wt.% vinyl aromatic compound and (b) <=40 wt.% vinyl aromatic polymer block in the copolymer having (c) 50,000-1,000,000 weight average molecular weight and (d) >=75% hydrogenated double bonds of the conjugated diene compound in the copolymer. The hydrogenated copolymer composition is pulverized and used for powder-slush molding to provide a molded product suitable for the skin material.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-246910

(P2003-246910A)

(43) 公開日 平成15年9月5日 (2003.9.5)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
C 0 8 L 53/02		C 0 8 L 53/02	4 F 0 7 0
B 2 9 C 41/18		B 2 9 C 41/18	4 F 2 0 0
C 0 8 J 3/12	C E R	C 0 8 J 3/12	C E R A 4 J 0 0 2
C 0 8 K 5/14		C 0 8 K 5/14	
// (C 0 8 L 53/02		C 0 8 L 101:00	
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 11 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2002-49360 (P2002-49360)

(22) 出願日 平成14年2月26日 (2002.2.26)

(71) 出願人 000000033

旭化成株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 鈴木 勝美

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成株式会社内

(72) 発明者 笹川 雅弘

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成株式会社内

(74) 代理人 100103436

弁理士 武井 英夫 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 スラッシュ成形材料

(57) 【要約】

【課題】 取扱性、成型加工時のシボ転写性に優れる熱可塑性組成物、熱可塑性組成物パウダー、並びにそれを成形してなる機械特性、耐熱性、意匠性に優れる表皮材を提供する。

【解決手段】 (1) 共役ジエンとビニル芳香族化合物からなる共重合体の水素添加物であり、(a) ビニル芳香族化合物の含有量が50重量%を越え、90重量%以下、(b) 共重合体中のビニル芳香族化合物重合体ブロックの含有量が40重量%以下、(c) 重量平均分子量が5万~100万、(d) 共重合体中の共役ジエン化合物に基づく二重結合の75%以上が水添されている水添共重合体

50~97重量部

(2) 熱可塑性樹脂

3~

50重量部

から構成される水添共重合体組成物であり、この組成物をパウダー化し、パウダースラッシュ成形に供して、表皮材に好適な成形品を得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) 共役ジエンとビニル芳香族化合物からなる共重合体の水素添加物であり、(a) ビニル芳香族化合物の含有量が50重量%を越え、90重量%以下、(b) 共重合体中のビニル芳香族化合物重合体ブロックの含有量が40重量%以下、(c) 重量平均分子量が5万~100万、(d) 共重合体中の共役ジエン化合物に基づく二重結合の75%以上が水添されている、

水添共重合体 50~97重量部

(2) 熱可塑性樹脂 3~50重量部

から構成される水添共重合体組成物からなることを特徴とするスラッシュ成形材料。

【請求項2】 成分(1)の水添共重合体中のビニル芳香族化合物重合体ブロックの含有量が10重量%未満である請求項1に記載のスラッシュ成形用材料。

【請求項3】 成分(1)の水添共重合体中のビニル芳香族化合物重合体ブロックの含有量が10~40重量%である請求項1に記載のスラッシュ成形用材料。

【請求項4】 成分(1)の水添共重合体が下記一般式から選ばれる少なくとも一つの構造を有する共重合体の水素添加物である請求項1~3のいずれかに記載のスラッシュ成形用材料。

① S

② S-H

③ S-H-S

④ (S-H)_m-X

⑤ (S-H)_n-X-(H)_p

(式中、Sは共役ジエンとビニル芳香族化合物とのランダム共重合体ブロックであり、Hはビニル芳香族化合物重合体ブロックである。mは2以上の整数であり、n及びpは1以上の整数である。Xはカップリング剤残基を示す。)

【請求項5】 水添共重合体組成物が有機化酸化物で架橋された架橋体であって、該架橋体のゲル分率が30~98%である請求項1~4のいずれかに記載のスラッシュ成形材料。

【請求項6】 請求項1~5のいずれかに記載のスラッシュ成形材料よりなり、平均粒径が50~500μmであるスラッシュ成形用パウダー。

【請求項7】 請求項1~6のいずれかに記載のスラッシュ成形材料またはスラッシュ成形用パウダーを成形してなることを特徴とする表皮材。

- (1) 共役ジエンとビニル芳香族化合物からなる共重合体の水素添加物であり、
- (a) ビニル芳香族化合物の含有量が50重量%を越え、90重量%以下、
- (b) 共重合体中のビニル芳香族化合物重合体ブロックの含有量が40重量%以下、
- (c) 重量平均分子量が5万~100万、
- (d) 共重合体中の共役ジエン化合物に基づく二重結合の75%以上が水添されている、

水添共重合体

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、自動車内装部品の表皮などの表皮材用の材料として加工性、耐熱性、耐傷つき性に優れたスラッシュ成形材料、該スラッシュ成形材料からなるスラッシュ成形用パウダー、並びにそれらを成形してなる表皮材に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、インストルメントパネルなどの自動車内装材は、主にポリオレフィン系樹脂発泡体層に、ポリ塩化ビニル樹脂シート、熱可塑性エラストマーシート、トリコット等の布帛などの表皮材を積層あるいは一体成形し、さらに、該複合化表皮層に骨材を貼り合せたものが使用されている。これらの表皮材のうちで、ポリ塩化ビニル樹脂は、従来、表面硬度や柔軟性に優れるため幅広く使用されている。しかし、ポリ塩化ビニル樹脂は、分子中に塩素を多量に含むため、環境に対する負荷が大きいことが懸念され有効な代替材料が求められている。そのため、近年、ポリ塩化ビニル樹脂の代替として、熱可塑性エラストマーのシート成形物の開発がなされて来た。同時に、ポリ塩化ビニル樹脂の表皮材成形に常用されるパウダーを該パウダーの熔融温度よりも高温に加熱された金型表面に付着溶解させて成形するパウダー・スラッシュ成形が可能で、かつリサイクルおよび焼却可能なポリオレフィン系樹脂パウダーの開発も進められて来た。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、柔軟性、耐熱性、加工時の流動性、シボ模様転写性に優れるスラッシュ成形材料、該スラッシュ成形材料からなるスラッシュ成形用パウダー、並びにそれらを成形してなる機械強度、耐熱性、耐傷つき性、意匠性に優れる表皮材を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため鋭意検討を重ねた結果、本発明者らは、ビニル芳香族化合物を特定量含有し、しかもビニル芳香族化合物重合体ブロックの含有量が特定の範囲にある共役ジエンとビニル芳香族化合物との共重合体の水素添加物が上記課題を効果的に解決することを見だし本発明を完成するに至った。

【0005】即ち本発明は、

50~97重量部

(2) 熱可塑性樹脂

から構成される水添共重合体組成物からなることを特徴とするスラッシュ成形材料を提供するものである。

【0006】以下本発明を詳細に説明する。本発明において、水添共重合体中のビニル芳香族化合物の含有量は50重量%を越え、90重量%以下、好ましくは60重量%を越え、88重量%以下、更に好ましくは62～86重量%である。ビニル芳香族化合物の含有量が本発明で規定する範囲のものを使用することは、耐傷つき性等に優れたスラッシュ成形材料を得るために必要である。なお本発明において、水添共重合体中のビニル芳香族化合物の含有量は、水素添加前の共重合体中のビニル芳香族化合物含有量で把握しても良い。

【0007】本発明で使用する水添共重合体において、ビニル芳香族化合物重合体ブロックの含有量は該共重合体中の40重量%以下、好ましくは3～40重量%、更に好ましくは5～35重量%である。本発明の組成物を得る上で、より柔軟性に優れたものが好ましい場合、ビニル芳香族化合物重合体ブロックは10重量%未満、好ましくは8重量%未満、更に好ましくは5重量%未満であることが推奨される。また、本発明の組成物を得る上で、水添共重合体として耐ブロッキング性に優れたものが好ましい場合、ビニル芳香族化合物重合体ブロックの含有量は10～40重量%、好ましくは13～37重量%、更に好ましくは15～35重量%であることが推奨される。ビニル芳香族化合物重合体ブロックの含有量が40重量%を超える場合は、組成物の耐傷つき性等が劣るため好ましくない。

【0008】ビニル芳香族化合物重合体ブロックの含有量の測定は、例えば四酸化オスmiumを触媒として水素添加前の共重合体をターシャリーブチルハイドロパーオキサイドにより酸化分解する方法 (I.M. KOLTHOFF, et al., J. Polym. Sci. 1, 429 (1946) に記載の方法) により得たビニル芳香族炭化水素重合体ブロック成分の重量 (但し平均重合度が約30以下のビニル芳香族炭化水素重合体成分は除かれている) を用いて、次の式から求めることができる。

ビニル芳香族炭化水素のブロック重量 (重量%) = (水素添加前の共重合体中のビニル芳香族炭化水素重合体ブロック重量 / 水素添加前の共重合体の重量) × 100

なお、本発明において水添共重合体におけるビニル芳香族化合物のブロック率 (ブロック率とは、該共重合体中の全ビニル芳香族化合物量に対するビニル芳香族化合物重合体ブロックの含有量の割合をいう) は、好ましくは50重量%未満、より好ましくは20重量%以下、更に好ましくは18重量%以下であることが、より柔軟性の良好な組成物を得る上で推奨される。

【0009】本発明で使用する水添共重合体の重量平均分子量は5～100万、好ましくは10～80万、更に好ましくは13～50万である。ビニル芳香族化合物重

3～50重量部

合体ブロックの含有量が10～40重量%の水添共重合体を使用する場合、その重量平均分子量は10万を越え50万未満、好ましくは13万～40万、更に好ましくは15万～30万であることが推奨される。重量平均分子量が5万未満の場合は引き裂き強度等の機械的強度に劣り、また100万を超える場合は成形加工性に劣るため好ましくない。本発明において、水添共重合体の分子量分布は、成形加工性の点で、1.5～5.0が好ましく、より好ましくは1.6～4.5、更に好ましくは1.8～4であることが推奨される。

【0010】本発明で使用する水添共重合体は共役ジエンとビニル芳香族化合物からなる共重合体の水素添加物であり、共重合体中の共役ジエン化合物に基づく二重結合の75%以上、好ましくは85%以上、更に好ましくは90%以上、特に好ましくは92%以上が水添されている。水添率が75%未満の場合は、耐候性や熱安定性が劣る。

【0011】本発明において、水添共重合体の構造は特に制限はなく、いかなる構造のものでも使用できるが、特に推奨されるものは、下記①～⑤の一般式から選ばれる少なくとも一つの構造を有する共重合体の水素添加物である。本発明で使用する水添共重合体は、下記一般式で表される構造を有する共重合体の水素添加物からなる任意の混合物でもよい。また、水添共重合体にビニル芳香族化合物重合体が混合されていても良い。

① S

② S-H

③ S-H-S

④ (S-H)_m-X

⑤ (S-H)_n-X-(H)_p

(式中、Sは共役ジエンとビニル芳香族化合物とのランダム共重合体ブロックであり、Hはビニル芳香族化合物重合体ブロックである。mは2以上の整数であり、n及びpは1以上の整数である。Xはカップリング剤残基を示す。)

【0012】一般式において、ランダム共重合体ブロックS中のビニル芳香族炭化水素は均一に分布していても、またはテーパー状に分布していてもよい。また該共重合体ブロックSには、ビニル芳香族炭化水素が均一に分布している部分及び／又はテーパー状に分布している部分がそれぞれ複数個共存していてもよい。また、mは2以上、好ましくは2～10の整数であり、n及びpは1以上、好ましくは1～10の整数である。

【0013】また、本発明において、水素添加前の共重合体鎖中におけるビニル結合含量の最大値と最小値との差が10%未満、好ましくは8%以下、更に好ましくは6%以下であることが推奨される。共重合体鎖中のビニル結合は、均一に分布していてもテーパー状に分布していても良い。ここで、ビニル結合含量の最大値と最小値

との差とは、重合条件、すなわちビニル量調整剤の種類、量及び重合温度で決定されるビニル量の最大値と最小値である。共重合体鎖中のビニル結合含量の最大値と最小値との差は、例えば共役ジエンの重合時又は共役ジエンとビニル芳香族化合物の共重合時の重合温度によって制御することができる。第3級アミン化合物またはエーテル化合物のようなビニル量調整剤の種類と量が一定の場合、重合中のポリマー鎖に組み込まれるビニル結合含量は、重合温度によって決まる。従って、等温で重合した重合体はビニル結合が均一に分布した重合体となる。これに対し、昇温で重合した重合体は、初期（低温で重合）が高ビニル結合含量、後半（高温で重合）が低ビニル結合含量といった具合にビニル結合含量に差のある重合体となる。かかる構造を有する共重合体に、水素を添加することにより特異構造の水添共重合体が得られる。

【0014】本発明において、ビニル芳香族化合物の含有量は、紫外分光光度計、赤外分光光度計や核磁気共鳴装置（NMR）等を用いて知ることができる。また、ビニル芳香族化合物重合体ブロックの量は、前述したKOLTHOFFの方法等で知ることができる。水素添加前の共重合体中の共役ジエンに基づくビニル結合含量は、赤外分光光度計（例えば、ハンプトン法）や核磁気共鳴装置（NMR）等を用いて知ることができる。また、水添共重合体の水添率は、赤外分光光度計や核磁気共鳴装置（NMR）等を用いて知ることができる。また、本発明において、水添共重合体の分子量は、ゲルパーミュエーションクロマトグラフィー（GPC）による測定を行い、クロマトグラムピークの分子量を、市販の標準ポリスチレンの測定から求めた検量線（標準ポリスチレンのピーク分子量を使用して作成）を使用して求めた重量平均分子量である。水添共重合体の分子量分布は、同様にGPCによる測定から求めることができる。

【0015】本発明において共役ジエンは1対の共役二重結合を有するジオレフィンであり、例えば1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン（イソプレン）、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、2-メチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエンなどであるが、特に一般的なものとしては1,3-ブタジエン、イソプレンが挙げられる。これらは一種のみならず二種以上を使用してもよい。また、ビニル芳香族化合物としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、ジビニルベンゼン、1,1-ジフェニルエチレン、N,N-ジメチル- p -アミノエチルスチレン、N,N-ジエチル- p -アミノエチルスチレン等があげられ、これらは一種のみならず二種以上を使用してもよい。

【0016】本発明において、水素添加前の共重合体において共役ジエン部分のミクロ構造（シス、トランス、ビニルの比率）は、後述する極性化合物等の使用により

任意に変えることができ、特に制限はない。一般的に共役ジエンとして1,3-ブタジエンを使用した場合には、1,2-ビニル結合は5~80%、好ましくは10~60%、共役ジエンとしてイソプレンを使用した場合には、1,3-ブタジエンとイソプレンを併用した場合には、1,2-ビニル結合と3,4-ビニル結合の合計量は一般に3~75%、好ましくは5~60%であることが推奨される。なお、本発明においては、1,2-ビニル結合と3,4-ビニル結合の合計量（但し、共役ジエンとして1,3-ブタジエンを使用した場合には、1,2-ビニル結合量）を以後ビニル結合と呼ぶ。

【0017】本発明において、水素添加前の共重合体は、例えば、炭化水素溶媒中で有機アルカリ金属化合物等の開始剤を用いてアニオンリビング重合により得られる。炭化水素溶媒としては、例えば、 n -ブタン、イソブタン、 n -ペンタン、 n -ヘキサン、 n -ヘプタン、 n -オクタンの如き脂肪族炭化水素類、シクロヘキサン、シクロヘプタン、メチルシクロヘプタンの如き脂環式炭化水素類、また、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンの如き芳香族炭化水素などが挙げられる。

【0018】また、開始剤としては、一般的に共役ジエン化合物及びビニル芳香族化合物に対しアニオン重合活性があることが知られている脂肪族炭化水素アルカリ金属化合物、芳香族炭化水素アルカリ金属化合物、有機アミノアルカリ金属化合物等が含まれ、アルカリ金属としてはリチウム、ナトリウム、カリウム等である。好適な有機アルカリ金属化合物としては、炭素数1から20の脂肪族および芳香族炭化水素リチウム化合物であり、1分子中に1個のリチウムを含む化合物、1分子中に複数のリチウムを含むジリチウム化合物、トリリチウム化合物、テトラリチウム化合物が含まれる。具体的には n -プロピルリチウム、 n -ブチルリチウム、 sec -ブチルリチウム、 $tert$ -ブチルリチウム、 n -ペンチルリチウム、 n -ヘキシルリチウム、ベンジルリチウム、フェニルリチウム、トリルリチウム、ジイソプロピルベンゼンと sec -ブチルリチウムの反応生成物、さらにジビニルベンゼンと sec -ブチルリチウムと少量の1,3-ブタジエンの反応生成物等があげられる。

【0019】更に、米国特許第5,708,092号明細書に開示されている1-(t -ブトキシ)プロピルリチウムおよびその溶解性改善のために1~数分子のイソプレンモノマーを挿入したリチウム化合物、英国特許第2,241,239号明細書に開示されている1-(t -ブチルジメチルシロキシ)ヘキシルリチウム等のシロキシ基含有アルキルリチウム、米国特許第5,527,753号明細書に開示されているアミノ基含有アルキルリチウム、ジイソプロピルアミドリチウムおよびヘキサメチルジシラジドリチウム等のアミノリチウム類も使用することができる。

【0020】本発明において有機アルカリ金属化合物を重合開始剤として共役ジエン化合物とビニル芳香族化合物を共重合する際に、重合体に組み込まれる共役ジエン化合物に起因するビニル結合（1，2または3，4結合）の含有量の調整や共役ジエン化合物とビニル芳香族化合物とのランダム共重合性を調整するために、調整剤として第3級アミン化合物またはエーテル化合物を添加することができる。第3級アミン化合物としては一般式 $R^1 R^2 R^3 N$ （ただし R^1 、 R^2 、 R^3 は炭素数1から20の炭化水素基または第3級アミノ基を有する炭化水素基である）の化合物である。たとえば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、 N ， N －ジメチルアニリン、 N －エチルピペリジン、 N －メチルピロリジン、 N ， N ， N' ， N' －テトラメチルエチレンジアミン、 N ， N ， N' ， N' －テトラエチルエチレンジアミン、1，2－ジピペリジノエタン、トリメチルアミノエチルピペラジン、 N ， N ， N' ， N'' ， N'' －ペンタメチルエチレントリアミン、 N ， N' －ジオクチル－ p －フェニレンジアミン等である。

【0021】またエーテル化合物としては、直鎖上エーテル化合物および環状エーテル化合物から選ばれ、直鎖上エーテル化合物としてはジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジフェニルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル等のエチレングリコールのジアルキルエーテル化合物類、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル等のジエチレングリコールのジアルキルエーテル化合物類が挙げられる。また、環状エーテル化合物としては、テトラヒドロフラン、ジオキサン、2，5－ジメチルオキサラン、2，2，5，5－テトラメチルオキサラン、2，2－ビス（2－オキサニル）プロパン、フルフリルアルコールのアルキルエーテル等が挙げられる。

【0022】本発明において有機アルカリ金属化合物を重合開始剤として共役ジエン化合物とビニル芳香族化合物を共重合する方法は、バッチ重合であっても連続重合であっても、或いはそれらの組み合わせであってもよい。特に分子量分布を好ましい適正範囲に調整する上で連続重合方法が推奨される。重合温度は、一般に0℃乃至180℃、好ましくは30℃乃至150℃である。重合に要する時間は条件によって異なるが、通常は48時間以内であり、特に好適には0.1乃至10時間である。又、重合系の雰囲気は窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気にすることが好ましい。重合圧力は、上記重合温度範囲でモノマー及び溶媒を液相に維持するに十分な圧力の範囲で行えばよく、特に限定されるものではない。更に、重合系内は触媒及びリビングポリマーを不活性化させるような不純物、例えば水、酸素、炭酸ガスなどが混入しないように留意する必要がある。

【0023】本発明において、前記重合終了時に2官能以上のカップリング剤を必要量添加してカップリング反応を行うことができる。2官能カップリング剤としては公知のものいづれでも良く、特に限定されない。例えば、ジメチルジクロロシラン、ジメチルジブプロモシラン等のジハロゲン化合物、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸フェニル、フタル酸エステル類等の酸エステル類等が挙げられる。また、3官能以上の多官能カップリング剤としては公知のものいづれでも良く、特に限定されない。例えば、3価以上のポリアルコール類、エポキシ化大豆油、ジグリシジルビスフェノールA、1，3－ビス（ N ， N' －ジグリシジルアミノメチル）シクロヘキサン等の多価エポキシ化合物、一般式 $R_{4-n} Si X_n$ （ただし、 R は炭素数1から20の炭化水素基、 X はハロゲン、 n は3から4の整数を示す）で示されるハロゲン化珪素化合物、例えばメチルシリルトリクロリド、 t －ブチルシリルトリクロリド、四塩化珪素およびこれらの臭素化物等、一般式 $R_{4-n} Sn X_n$ （ただし、 R は炭素数1から20の炭化水素基、 X はハロゲン、 n は3から4の整数を示す）で示されるハロゲン化錫化合物、例えばメチル錫トリクロリド、 t －ブチル錫トリクロリド、四塩化錫等の多価ハロゲン化合物が挙げられる。炭酸ジメチルや炭酸ジエチル等も使用できる。

【0024】本発明において、共重合体として重合体の少なくとも1つの重合体鎖末端に極性基含有原子団が結合した末端変性共重合体を使用することができる。極性基含有原子団としては、例えば、水酸基、カルボキシル基、カルボニル基、チオカルボニル基、酸ハロゲン化物基、酸無水物基、カルボン酸基、チオカルボン酸基、アルデヒド基、チオアルデヒド基、カルボン酸エステル基、アミド基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基、リン酸基、リン酸エステル基、アミノ基、イミノ基、ニトリル基、ピリジル基、キノリン基、エポキシ基、チオエポキシ基、スルフィド基、イソシアネート基、イソチオシアネート基、ハロゲン化ケイ素基、シラノール基、アルコキシケイ素基、ハロゲン化スズ基、アルコキシスズ基、フェニルスズ基等から選ばれる極性基を少なくとも1種含有する原子団が挙げられる。末端変性共重合体は、共重合体の重合終了時にこれらの極性基含有原子団を有する化合物を反応させることにより得られる。極性基含有原子団を有する化合物としては、具体的には、特公平4－39495号公報に記載された末端変性処理剤を使用できる。

【0025】上記で得られた共重合体を水素添加することにより、本発明で使用する水添共重合体を得られる。水添触媒としては、特に制限されず、従来から公知である（1） Ni 、 Pt 、 Pd 、 Ru 等の金属をカーボン、シリカ、アルミナ、ケイソウ土等に担持させた担持型不均一系水添触媒、（2） Ni 、 Co 、 Fe 、 Cr 等の有機酸塩又はアセチルアセトン塩などの遷移金属塩と有機

アルミニウム等の還元剤とを用いる、いわゆるチーグラ型水添触媒、(3) Ti、Ru、Rh、Zr等の有機金属化合物等のいわゆる有機金属錯体等の均一系水添触媒が用いられる。具体的な水添触媒としては、特公昭42-8704号公報、特公昭43-6636号公報、特公昭63-4841号公報、特公平1-37970号公報、特公平1-53851号公報、特公平2-9041号公報に記載された水添触媒を使用することができる。好ましい水添触媒としてはチタノセン化合物及び／又は還元性有機金属化合物との混合物が挙げられる。

【0026】チタノセン化合物としては、特開平8-109219号公報に記載された化合物が使用できるが、具体例としては、ビスシクロペンタジエニルチタンジクロライド、モノペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリクロライド等の(置換)シクロペンタジエニル骨格、インデニル骨格あるいはフルオレニル骨格を有する配位子を少なくとも1つ以上もつ化合物があげられる。また、還元性有機金属化合物としては、有機リチウム等の有機アルカリ金属化合物、有機マグネシウム化合物、有機アルミニウム化合物、有機ホウ素化合物あるいは有機亜鉛化合物等があげられる。

【0027】本発明において、水添反応は一般的に0～200℃、より好ましくは30～150℃の温度範囲で実施される。水添反応に使用される水素の圧力は0.1～15MPa、好ましくは0.2～10MPa、更に好ましくは0.3～5MPaが推奨される。また、水添反応時間は通常3分～10時間、好ましくは10分～5時間である。水添反応は、バッチプロセス、連続プロセス、或いはそれらの組み合わせのいずれでも用いることができる。

【0028】上記のようにして得られた水添共重合体の溶液は、必要に応じて触媒残査を除去し、水添共重合体を溶液から分離することができる。水添共重合体の分離の方法としては、例えば、水添後の反応液にアセトンまたはアルコール等の水添共重合体に対する貧溶媒となる極性溶媒を加えて重合体を沈澱させて回収する方法、反応液を攪拌下熱湯中に投入し、スチームストリッピングにより溶媒を除去して回収する方法、または直接重合体溶液を加熱して溶媒を留去する方法等を挙げることができる。尚、本発明の水添共重合体には、各種フェノール系安定剤、リン系安定剤、イオウ系安定剤、アミン系安定剤などの安定剤を添加することができる。

【0029】本発明で使用する水添共重合体は、 α 、 β -不飽和カルボン酸又はその誘導体、例えば、その無水物、エステル化物、アミド化物、イミド化物で変性されていても良い。 α 、 β -不飽和カルボン酸又はその誘導体の具体例としては、無水マレイン酸、無水マレイン酸イミド、アクリル酸又はそのエステル、メタアクリル酸又はそのエステル、エンドーシスービスシクロ〔2, 2, 1〕-5-ヘプテン-2, 3-ジカルボン酸又はその無

水物などが挙げられる。 α 、 β -不飽和カルボン酸又はその誘導体の付加量は、水添重合体100重量部当たり、一般に0.01～20重量部、好ましくは0.1～10重量部である。

【0030】次に本発明で使用される成分(2)の熱可塑性樹脂は、特に制限はないが、スチレン系樹脂、オレフィン系樹脂、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル、ポリフェニレンエーテル(PPE)、ポリフェニレンスルフィド(PPS)等の芳香族系樹脂、6.6ナイロン、6ナイロン等のポリアミド、メタクリル樹脂、アクリル樹脂、エチレン酢酸ビニル共重合体(EVA)等を挙げることができる。

【0031】スチレン系樹脂としては、ポリスチレン、ゴム強化ポリスチレン(ハイインパクトポリエステル)、共役ジエン化合物とビニル芳香族化合物とのブロック共重合樹脂及びその水素添加物、アクリロニトリル・スチレン共重合体(AS樹脂)、スチレン・メタクリル酸メチル共重合体(MS樹脂)等のスチレン・メタクリル酸エステル共重合体、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン三元共重合体(ABS樹脂)、ゴム強化MS樹脂、無水マレイン酸・スチレン共重合体、無水マレイン酸・アクリロニトリル・スチレン共三元重合体、アクリロニトリル・ α -メチルスチレン共重合体、メタクリロニトリル・スチレン共重合体、メタクリル酸メチル・アクリロニトリル・スチレン三元共重合体等が挙げられる。

【0032】オレフィン系樹脂としては、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)等のホモポリマー、及びブテン、ヘキセン、オクテンと等のブロック、ランダム共重合体、ポリメチルペンテン、ポリブテン-1、プロピレン・ブテン-1共重合体、塩素化ポリオレフィン、エチレン・メタクリル酸およびそのエステル共重合体、エチレン・アクリル酸およびそのエステル共重合体、エチレン・プロピレン共重合体(EPR)等を挙げることができる。メタクリル樹脂としては、ポリメチルメタクリレート(PMMA)、メタクリル酸メチル・メタクリル酸共重合体等を例示することができる。

【0033】これらの熱可塑性樹脂は2種類以上混合して使用しても良い。成分(2)として特に好ましいものは、エチレン・エチルアクリル酸共重合体、エチレン・アクリル酸メチル共重合体、エチレン・メチルメタクリル酸共重合体、エチレン・n-ブチルアクリル酸共重合体などのエチレン・不飽和カルボン酸エステル共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・ α -オレフィン共重合体、エチレン単独重合体、ポリプロピレン系樹脂、ポリスチレン系樹脂である。成分(2)の熱可塑性樹脂の使用量は、成分(1)/成分(2)の比率で、50～97重量部/50～3重量部、好ましくは70～95重量部/30～5重量部、更に好ましくは80

～90重量部/20～10重量部である。成分(2)の使用量が3重量部未満ではスラッシュ成形材料の耐熱性が劣り、また50重量部を超えるとスラッシュ成形材料の柔軟性が劣るため好ましくない。

【0034】本発明のスラッシュ成形材料としては、成形加工性を維持し、耐熱性に優れるため、成分(1)と成分(2)から構成される水添共重合体組成物を、有機過酸化物を用いて架橋するのが好ましい。この架橋体のゲル分率は、50～98%であることが好ましく、さらには70～95%の範囲であることが好ましい。50%未満では耐熱性に劣り、一方98%を超えると熔融流動性が劣り、成形不良が生じる傾向がある。ここでゲル分率は、例えば架橋した水添共重合体組成物5mg(W1とする)を試料瓶に入れて、その中にトルエン50mlを加えアルミブロックバスを用いて120℃にて12時間抽出を行い、その後、ステンレス金網でろ過して金網上の未溶解分を105℃にて5時間乾燥して秤量し(W2とする)、次式に従い求めた値である。

ゲル分率=(W2/W1)×100

【0035】上記有機過酸化物は、水添共重合体組成物に架橋構造を導入させ、耐熱性を付与する目的で使用されるものである。架橋の際に用いる有機化酸化物としては、一般的にジアシルパーオキサイド、パーオキシケタール、パーオキシエステル、ジアルキルパーオキサイド、ハイドロパーオキサイドなどに分類される化合物が挙げられる。上記有機化酸化物は、単独、もしくは二種以上を混合しても良い。有機過酸化物の使用量は、通常水添共重合体組成物100重量部に対し、0.1～7重量部、好ましくは、0.5～5重量部である。

【0036】また本発明では、架橋を促進させる目的から、上記有機化酸化物に架橋助剤として、例えば、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、1,2-ポリブタジエン、ジビニルベンゼンなどの多官能性モノマーを用いても良い。架橋助剤の使用量は、水添共重合体組成物100重量部に対し、通常0.03～5重量部、好ましくは、0.05～4重量部である。架橋構造を導入するには、例えば、水添共重合体組成物と有機過酸化物と、さらに必要に応じて架橋助剤とをドライブレンドしたのち、加圧ニーダーを用いて120～230℃で熔融混練するか、2軸押出機で連続的に熔融混練する方法などが挙げられる。

【0037】本発明のスラッシュ成形材料は、平均粒径が50～500μmのパウダーとすることが好ましく、さらに好ましくは、60～450μmである。このようなパウダーは、上記で得られた水添共重合体組成物をターボミル、ピンミル、ハンマーミルなどの粉碎機を用いて微粉碎して得ることができる。この際、通常では常温粉碎であるが、冷媒や冷却設備を使用して-60℃以下の温度に冷却して機械粉碎することができる。平均粒径

50～500μmのパウダーとすることにより、パウダー流動性が良く、ピンホールが無く、表面の平滑な成形品が得られる。50μm未満では、パウダーの流動性が悪く、成形品の表面外観が劣り、一方500μmを超えると、成形溶解性が劣り、ピンホールの発生が生じる。

【0038】次に、本発明の表皮材は、本発明のスラッシュ成形材料を、例えば、圧縮成形、ロール成形、押出成形、射出成形などの各種成形加工法に供するか、上記組成物を粉碎して得られたパウダーを、パウダースラッシュ成形に供することにより得られる。そして、本発明の表皮材としては、優れた機械特性、耐熱性、シボ転写性の表皮材を得られることからパウダースラッシュ成形により得られたものであることが好ましい。

【0039】ここで、パウダースラッシュ成形とは、例えば、スラッシュ成形材料のパウダーを、一軸回転ハンドルの付いた一軸回転パウダースラッシュ成形装置に取り付けたステンレス製角形容器に投入し、次いでこの容器の上部に、予め180～300℃、好ましくは200～280℃に加熱した、所定形状の電鍍金型を取り付け、一軸回転ハンドルを回転させて、上記容器と電鍍金型を同時に左右に数回、回転を繰り返す、その後、電鍍金型を木ハンマーなどで数回たたき、過剰のパウダーを払い落とし、次いで容器から電鍍金型を外し、250～450℃、好ましくは300～430℃の加熱炉中で5～60秒、好ましくは10～30秒、加熱熔融した後、水冷し、金型より成形品を取り出す成形方法である。本発明のスラッシュ成形材料、該スラッシュ成形材料からなるスラッシュ成形用パウダー、並びにそれらを成形してなる表皮材は、自動車内装材であるインストルメントパネル、天井、ドア、座席シート、ピラー、ステアリングホイール、取っ手など、家具、雑貨、家屋の内張りなどの表皮材として有用である。

【0040】本発明のスラッシュ成形材料には、必要に応じて任意の添加剤を配合することができる。添加剤の種類は、熱可塑性樹脂やゴム状重合体の配合に一般的に用いられるものであれば特に制限はない。例えば、シリカ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、タルク、マイカ、けい酸(ホワイトカーボン)、酸化チタン等の無機充填剤、カーボンブラック、酸化鉄等の顔料、ステアリン酸、ベヘニン酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、エチレンビスステアロアミド等の滑剤、離型剤、有機ポリシロキサン、ミネラルオイル等の可塑剤、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、りん系熱安定剤等の酸化防止剤、ヒンダードアミン系光安定剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、難燃剤、帯電防止剤、有機繊維、ガラス繊維、炭素繊維、金属ウィスカ等の補強剤、着色剤、その他添加剤或いはこれらの混合物等が挙げられる。

【0041】本発明のスラッシュ成形材料の製造方法

は、特に制限されるものではなく、公知の方法が利用できる。例えば、バンバリーミキサー、単軸スクリュウ押出機、2軸スクリュウ押出機、コニーダ、多軸スクリュウ押出機等の一般的な混和機を用いた熔融混練方法、各成分を溶解又は分散混合後、溶剤を加熱除去する方法等が用いられる。本発明においては押出機による熔融混合法が生産性、良混練性の点から好ましい。

【0042】以下実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの例によって何ら限定されるものではない。尚、以下の実施例において、重合体の特性や物性の測定は、次のようにして行った。

① 共重合体の特性

1) スチレン含有量

紫外分光光度計（島津製作所製、UV-2450）を用いて測定した。

2) ポリスチレンブロック含量

水添前の重合体を用い、I. M. Kolthoff, et al., J. Polym. Sci. 1, 429 (1946) に記載の方法で測定した。

3) ビニル結合量及び水添率

核磁気共鳴装置（BRUKER社製、DPX-400）を用いて測定した。

【0043】4) 分子量及び分子量分布

GPC〔装置は、ウォーターズ製〕で測定し、溶媒にはテトラヒドロフランを用い、測定条件は、温度35℃で行った。分子量は、クロマトグラムのピークの分子量を、市販の標準ポリスチレンの測定から求めた検量線（標準ポリスチレンのピーク分子量を使用して作成）を使用して求めた重量平均分子量である。尚、クロマトグラム中にピークが複数有る場合の分子量は、各ピークの分子量と各ピークの組成比（クロマトグラムのそれぞれのピークの面積比より求める）から求めた平均分子量をいう。また、分子量分布は、得られた重量平均分子量と数平均分子量の比である。

【0044】② 水添共重合体の調製

水添共重合体は以下の方法で調製した。なお、下記の実施例において、水添反応に用いた水添触媒は、下記の方法で調製した。窒素置換した反応容器に乾燥、精製したシクロヘキサン1リットルを仕込み、ビス（ η^5 -シクロペンタジエニル）チタニウムジクロリド100ミリモルを添加し、十分に攪拌しながらトリメチルアルミニウム200ミリモルを含むn-ヘキサン溶液を添加して、室温にて約3日間反応させた。

【0045】内容積が10l、L/D=4の攪拌装置及びジャケット付き槽型反応器を2基使用して連続重合を行った。1基目の反応器の底部から、ブタジエン濃度が24重量%のシクロヘキサン溶液を4.51l/hrの供給速度で、スチレン濃度が24重量%のシクロヘキサン溶液を5.97l/hrの供給速度で、またn-ブチルリチウムをモノマー100gに対して0.077gに

なるような濃度に調整したシクロヘキサン溶液を2.0l/hrの供給速度で、更にN, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミンのシクロヘキサン溶液をn-ブチルリチウム1モルに対して0.44モルになるような供給速度でそれぞれ供給し、90℃で連続重合した。反応温度はジャケット温度で調整し、反応器の底部付近の温度は約88℃、反応器の上部付近の温度は約90℃であった。重合反応器における平均滞留時間は、約45分であり、ブタジエンの転化率はほぼ100%、スチレンの転化率は99%であった。

【0046】1基目から出たポリマー溶液を2基目の底部から供給し、また同時に、スチレン濃度が24重量%のシクロヘキサン溶液を2.38l/hrの供給速度で2基目の底部に供給し、90℃で連続重合した。2基目出口でのスチレンの転化率は98%であった。連続重合で得られたポリマーを分析したところ、スチレン含有量は67重量%、ブロックスチレン量が20重量%、ブタジエン部のビニル結合含量は、14重量%であった。スチレン含有量とブロックスチレン量の分析値より、スチレンのブロック率は30%であった。次に、連続重合で得られたポリマーに、上記水添触媒をポリマー100重量部当たりTiとして100ppm添加し、水素圧0.7MPa、温度65℃で水添反応を行った。得られた水添共重合体（ポリマー1）の水添率は99%、重量平均分子量は20万、分子量分布は1.9であった。

【0047】次に、n-ブチルリチウムの供給量及び/或いはスチレンの供給量を変える以外は実施例1と同様の方法で連続重合を行い、その後実施例1と同様に水添反応を行った。得られた水添共重合体（ポリマー2）のスチレン含有量は75重量%、ブロックスチレン量は6重量%、水添前の共重合体におけるブタジエン部のビニル結合含量は11重量%であった。スチレン含有量とブロックスチレン量の分析値より、スチレンのブロック率は8%であった。また、水添共重合体（ポリマー2）の水添率は98%、重量平均分子量は17万、分子量分布は1.8であった。

【0048】③ パウダースラッシュ成形及び評価

実施例により得られた水添共重合体組成物は、以下の方法により混練し、得られたペレットをパウダー化し、パウダースラッシュ成形性、成形シート物性（耐熱試験）、ゲル分率を評価、測定した。

1) 水添共重合体組成物の造粒

各成分を所定量添加してドライブレンドしたのち、加圧ニーダー（森山製作所製、DS3-7.5MH-E型）で混練し、ロールでシート化後、ペレット化を行った。

2) ゲル分率測定

架橋した組成物5mg（W1とする）を試料瓶に入れて、その中にキシレン50mlを加えアルミブロックバスを用いて120℃にて12時間抽出を行い、その後、

ステンレス金網でろ過して金網上の未溶解分を105℃にて5時間乾燥して秤量し(W2とする)、次式に従い求めた。

$$\text{ゲル分率} = (W2 / W1) \times 100$$

3) パウダー化

上記で得られたペレットをターボミル(ターボ工業社製、装置名:ターボミルT-400型)を用いて機械粉碎を行い、水添共重合体組成物のパウダーを得た。このパウダーは、タイラー標準篩の32メッシュ篩を99重

$$\text{平均粒径} = (Y1 \times X1 + Y2 \times X2 + Y3 \times X3 + Y4 \times X4 + Y5 \times X5) / (Y1 + Y2 + Y3 + Y4 + Y5) \cdots (1)$$

式中、X1~X5は、次のとおりである。

500 μ m (X1); タイラー標準32メッシュ

250 μ m (X2); タイラー標準60メッシュ

180 μ m (X3); タイラー標準80メッシュ

106 μ m (X4); タイラー標準150メッシュ

75 μ m (X5); タイラー標準200メッシュ

また、Y1~Y5は、それぞれ、X1~X5に対応する残存パウダー重量である。

【0050】5) パウダースラッシュ成形性

水添共重合体組成物パウダーを、一軸回転ハンドル(10)の付いた一軸回転パウダースラッシュ成形装置に取り付けた300mm×300mm、深さ200mmのステンレス製角形容器(以下「パウダー供給ボックス」という)(20)に2kg投入した。次いで、このパウダー供給ボックス20の上部に、予め230℃に加熱した、アンダーカット部を有する階段形状のシボ付きニッケル電鍍金型(30)をクランプで取り付け(図4参照)、回転軸(11)に軸支された一軸回転ハンドル(10)を回転させて、パウダー供給ボックス(20)とシボ付きニッケル電鍍金型(30)を同時に左右に各5回転ずつ回転を繰り返した。その後、シボ付きニッケル電鍍金型(30)を木ハンマーで2~3回たたき、過剰のパウダー(40)を払い落とした。パウダー供給ボックス(20)からシボ付きニッケル電鍍金型(30)を外し、300℃の加熱炉中で30秒間加熱溶解したのち、水冷し、金型より成形品(50)(図5参照)を取り出した。そして、脱離して得られた成形品の性状より、熱可塑性エラストマー組成物パウダーのパウダースラッシュ成形性の評価を行った。パウダースラッシュ成形性の評価基準を、以下に示す。

○: 成形品にピンホールがない。

△: 成形品に多少ピンホールがある。

×: 成形品にピンホールが目立つおよび内面の平滑不良。

なお、図1はパウダー供給ボックスの平面図、図2はその側面図、図3はその正面図である。また、図4は、水添共重合体組成物パウダーの入ったパウダー供給ボックスとスラッシュ成形用のシボ付きニッケル電鍍金型の断面構成図、図5はスラッシュ成形品の断面図である。

量%通過した。

【0049】4) パウダーの平均粒径

得られたパウダー100gを、以下に示す5つの呼び寸法(X1~X5)のJIS-Z-8801の標準ふるい(枠の径200mm、深さ45mm)を使用し、ハンマー付きふるい振とう機(飯田製作所製)で15分間、振とうしたのち、各ふるいに残存しているパウダーの重量(Y1~Y5)を測定し、下記式(1)より平均粒径を求めた。

【0051】6) 耐熱性試験

上記で得られた成形品から、50mm×50mm角のサンプルを取り出して、そのサンプルにガーゼを三層にし40mmφ×500gの荷重を掛けたのち、115℃のオーブンに入れ、24時間放置後、サンプルを取り出し、サンプル表面の傷つき度合いの評価を行った。耐熱性の評価基準を以下に示す。

○: 成形品表面にガーゼの痕がない。

△: 成形品表面に多少ガーゼの痕が付く。

×: 成形品表面にガーゼの痕がはっきりと付く。

【0052】7) 柔軟性

上記で得られた成形品から、50mm×50mm角のサンプルを取り出して、そのサンプルを180度に折り曲げ、成形品の折り曲げ部分の白化の有無を目視で観察した。柔軟性の評価基準を以下に示す。

○: 成形品の折り曲げ部に白化痕無し。

×: 成形品の折り曲げ部に白化痕有り。

【0053】④ 使用した試料

(A) ポリプロピレン系樹脂

試料A; 結晶性ポリプロピレン

〔チッソ(株)製、商品名「K7750」、230℃のMFR=50g/10分〕

(B) 成分;

試料B; エチレン・酢酸ビニル共重合体(EVA)〔東ソー(株)製、商品名「ウルトラセン633」、190℃のMFR=20g/10分〕

【0054】

【実施例1】水添共重合体(ポリマー1)80重量%、ポリプロピレン(試料A)20重量%をドライブレンドしたのち、加圧ニーダー(森山製作所製、装置名・DS3-7.5MHH-E・)で混練し、ロールでシート化後、ペレットを得た。このペレットを、ターボ工業社製、装置名・ターボミルT-400型・粉碎機に液体窒素をペレットと同時に投入冷凍粉碎を行った。このものは、32メッシュ篩いを100重量%通過した。この組成物パウダーのパウダースラッシュ成形性を評価したところ、得られた成形品は、成形品重量は260g、厚み1.1mmのピンホールの無いシボ模様がはっきりし、定常部51およびアンダーカット部52(図5参照)ま

で十分に再現された肉厚の均一性に優れた製品であった。その結果を表1に示す。また、耐熱性についても、ガーゼ痕が無く問題なかった。さらに、柔軟性の評価では、折り曲げ部に白化現象が無く、良好であった。

【0055】

【実施例2】水添共重合体（ポリマー2）80重量%、ポリプロピレン（試料A）20重量%からなる組成物を用いた以外は、実施例1と同様の方法により組成物パウダーを得た。この組成物パウダーのパウダースラッシュ成形性を評価したところ、得られた成形品は、成形品重量は260g、厚み1.1mmのピンホールの無いシボ模様がはっきりし、定常部（51）およびアンダーカット部（52）（図5参照）まで十分に再現された肉厚の均一性に優れた製品であった。また、耐熱性についても、ガーゼ痕が無く問題なかった。その結果を表1に示す。さらに、柔軟性の評価では、折り曲げ部に白化現象が無く、良好であった。

【0056】

【実施例3】水添共重合体（ポリマー1）80重量%、エチレン・酢酸ビニル共重合体（試料B）20重量%に、有機過酸化物として、2,5-ジメチル-2,5-ジ（ α -ブチルパーオキシ）ヘキシン-3〔日本油脂（株）製商品名パーヘキシン25B-40〕3.5重量部を配合し、ドライブレンドしたのち、加圧ニーダー（森山製作所製、装置名・DS3-7.5MH-E）で混練し、ロールでシート化後、ペレットを得た。この架橋された組成物のゲル分率は、88%であった。このペレットを、ターボ工業社製、装置名・ターボミルT-400型・粉砕機に液体窒素をペレットと同時に入

れ冷凍粉砕を行った。このものは、32メッシュ篩いを100重量%通過した。得られた組成物パウダーのパウダースラッシュ成形性を評価したところ、得られた成形品は、成形品重量は260g、厚み1.1mmのピンホールの無いシボ模様がはっきりし、定常部（51）およびアンダーカット部（52）（図5参照）まで十分に再現された肉厚の均一性に優れた製品であった。その結果を表1に示す。また、耐熱性についても、ガーゼ痕が無く問題なかった。さらに、柔軟性の評価では、折り曲げ部に白化現象が無く、良好であった。

【0057】

【実施例4】水添共重合体（ポリマー2）80重量%、エチレン・酢酸ビニル共重合体（試料B）20重量%からなる組成物を用いた以外は、実施例3と同様の方法により組成物パウダーを得た。このペレットを、ターボ工業社製、装置名・ターボミルT-400型・粉砕機に液体窒素をペレットと同時に入れ冷凍粉砕を行った。このものは、32メッシュ篩いを100重量%通過した。得られた組成物パウダーのパウダースラッシュ成形性を評価したところ、得られた成形品は、成形品重量は260g、厚み1.1mmのピンホールの無いシボ模様がはっきりし、定常部（51）およびアンダーカット部（52）（図5参照）まで十分に再現された肉厚の均一性に優れた製品であった。その結果を表1に示す。また、耐熱性についても、ガーゼ痕が無く問題なかった。さらに、柔軟性の評価では、折り曲げ部に白化現象が無く、良好であった。

【0058】

【表1】

表 1

	実施例			
	1	2	3	4
評価結果				
パウダー平均粒径 (μm)	160	155	165	170
パウダー成形性	○	○	○	○
耐熱性	○	○	○	○
柔軟性	○	○	○	○

【0059】

【発明の効果】本発明の水添共重合体組成物は、耐熱性に優れ、該水添共重合体組成物より得られたパウダーは、スラッシュ成形を行った際の表皮材成形時にシボ模様転写性に優れ、複雑な形状（窪み、アンダーカットなど）を有する物においても、偏肉、ピンホールなどが生じなく成形性に優れるものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例で用いたパウダー供給ボックスの平面図である。

【図2】実施例で用いたパウダー供給ボックスの側面図である。

【図3】実施例で用いたパウダー供給ボックスの正面図である。

【図4】アンダーカット部のピンホールの発生を評価する実施例で用いた熱可塑性エラストマー組成物パウダーの入ったパウダー供給ボックスとパウダースラッシュ成形用のシボ付きニッケル電鍍金型の断面構成図である。

【図5】アンダーカット部のピンホールの発生を評価する実施例で用いたパウダースラッシュ成形品の断面図で

ある。

【符号の説明】

10 一軸回転ハンドル

11 回転軸

20 パウダー供給ボックス

30 シボ付きニッケル電鍍金型

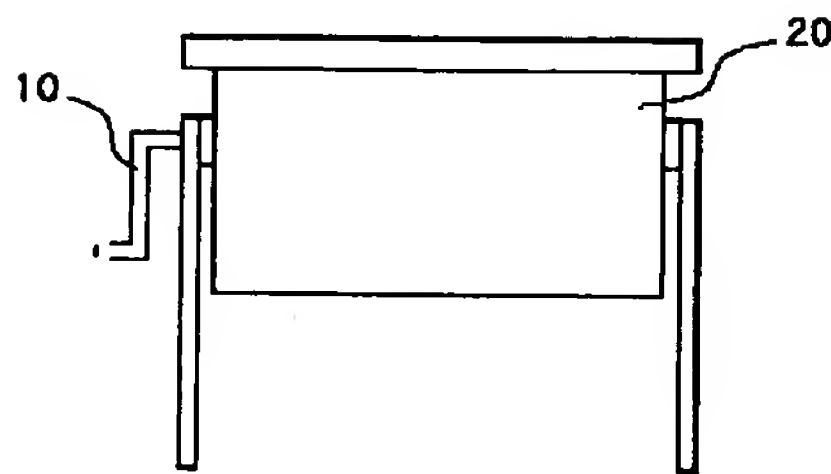
40 熱可塑性エラストマー組成物パウダー

50 パウダースラッシュ成形品

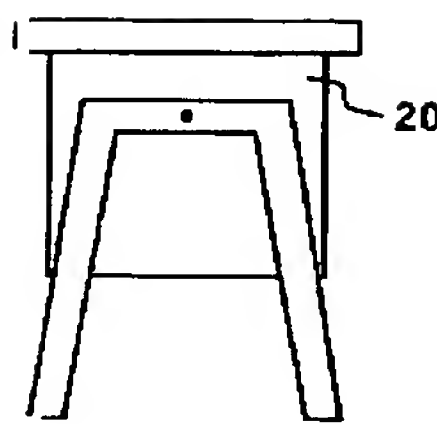
51 パウダースラッシュ成形品の定常部

52 パウダースラッシュ成形品のアンダーカット部

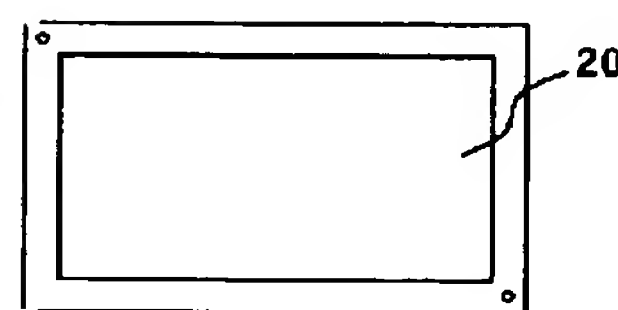
【図1】



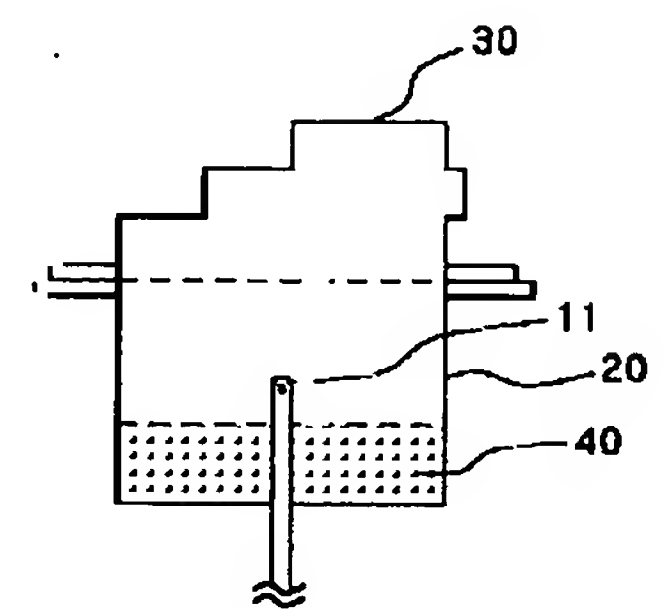
【図2】



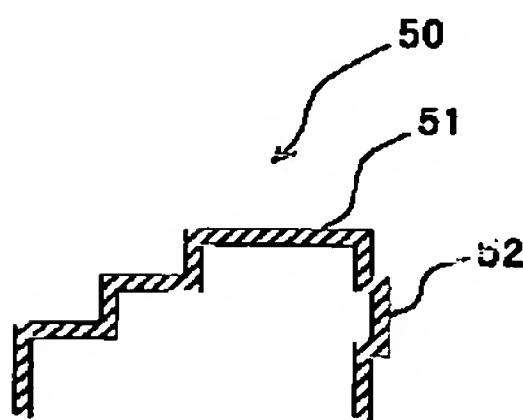
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷
C 0 8 L 101:00)

識別記号

F I

(参考)

Fターム(参考) 4F070 AA08 AB01 AB08 AB09 AB22
DA46 DC07 DC11
4F205 AA46A AA46F AA47A AA47F
AC04 AH26 GA12 GC04 GE17
4J002 BB032 BB052 BB062 BB122
BB142 BB152 BB172 BB242
BC032 BC062 BC072 BG042
BG052 BG062 BG072 BH012
BN152 BN162 BP011 CF062
CF072 CG002 CH072 CL012
CL032 CN012 EA047 EH077
EK016 EK036 EK046 EK056
EK066 FD146 FD157 GT00